

jp05271153/pn

L5 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN

ACCESSION NUMBER: 1993-189806 [24] WPINDEX

DOC. NO. CPI: C1993-084004

TITLE: Mono carboxylic acid ester prodn. - by decarboxylation of  
corresp. gem-di carboxylate ester(s) at 150-400 deg. C on  
acid, metal oxide catalysts.

DERWENT CLASS: E19

INVENTOR(S): FISCHER, R; GOETZ, N; KUEKENHOEHNER, T; SCHNURR, W

PATENT ASSIGNEE(S): (BADI) BASF AG

COUNTRY COUNT: 10

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
EP 546395	A1	19930616	(199324)	* GE	9	C07D309-08	
R: BE CH DE FR GB IT LI NL							
DE 4141223	A1	19930617	(199325)		6	C07C069-74	
JP 05271153	A	19931019	(199346)		6	C07C069-75	<--
US 5412120	A	19950502	(199523)		5	C07D315-00	
EP 546395	B1	19951025	(199547)	GE	9	C07D309-08	
R: BE CH DE FR GB IT LI NL							
DE 59204130	G	19951130	(199602)			C07D309-08	
JP 3419480	B2	20030623	(200341)		6	C07C067-32	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
EP 546395	A1	EP 1992-120257	19921127
DE 4141223	A1	DE 1991-4141223	19911213
JP 05271153	A	JP 1992-330324	19921210
US 5412120	A	CIP of	
		US 1992-990269	19921214
		US 1993-158361	19931129
EP 546395	B1	EP 1992-120257	19921127
DE 59204130	G	DE 1992-504130	19921127
		EP 1992-120257	19921127
JP 3419480	B2	JP 1992-330324	19921210

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
DE 59204130	G Based on	EP 546395
JP 3419480	B2 Previous Publ.	JP 05271153

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1991-4141223 19911213

REFERENCE PATENTS: 1.Jnl.Ref; 01Jnl.Ref

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07C067-32; C07C069-74; C07C069-75; C07D309-08;  
C07D315-00

SECONDARY: B01J021-04; B01J021-06; B01J021-08; B01J023-06;  
C07C067-475; C07C069-38; C07D335-02

ADDITIONAL: C07B061-00

BASIC ABSTRACT:

EP 546395 A UPAB: 20030915

Monocarboxylic acid esters of formula (I) are prepd. from gem-dicarboxylic acid esters of formula (II) by reaction at 150-400 deg.C in the presence of acid catalysts (III). In formulae R and R<sub>1</sub> are H, 1-12C alkyl, 3-8C cycloalkyl, acyl, aryl or 7-20C aralkyl; or R and R<sub>1</sub> together is -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- (where X is CH<sub>2</sub>, O, S, NH or NR''; and n, m = 0-8); and R'' is 1-12C alkyl.

Pref. (III) are oxides of gp. 1-5 and/or sub-gp. 1-8 elements and/or lanthanides and/or zeolites and/or heteropolyacids, pref. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O and/or oxides of Cr, Mo and/or W or zeolites or heteropolyacids. Reaction is carried out in the gas phase. R and R' together are -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- (where X is CH<sub>2</sub>, O, S, NH or NR''; and n, m = 0-8) and R'' is 1-12C alkyl; pref. R and R' are -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as intermediates for various organic syntheses. The invention provides a new, improved process for the prodn. of (I). Prior-art processes require either more than one stage or very long reaction times.

Dwg. 0/0

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB; GI; DCN

MANUAL CODES: CPI: E10-F02A2; E10-F02A3; E10-F02B; E10-G02A; E10-G02E

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271153

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 7 C 69/75

B 0 1 J 21/04

21/06

21/08

23/06

識別記号

Z 9279-4H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-330324  
 (22)出願日 平成4年(1992)12月10日  
 (31)優先権主張番号 P 4 1 4 1 2 2 3. 0  
 (32)優先日 1991年12月13日  
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)

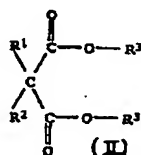
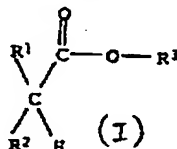
(71)出願人 590001212  
 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ  
 フト  
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー  
 フェン カールーポッシュェストラッセ  
 38  
 (72)発明者 ロルフ フィッシャー  
 ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ベル  
 クシュトラッセ 98  
 (72)発明者 ノルベルト ゲーツ  
 ドイツ連邦共和国 ヴォルムス 1 シェ  
 ーファーシュトラッセ 25  
 (74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)  
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 モノカルボン酸エステルの製造法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 長時間の反応時間を要することなく、一段階  
 でモノカルボン酸エステルを製造する方法を提供する。

【構成】 下記のII式で表わされるジェミナルジカルボ  
 ン酸エステルを酸性触媒の存在下、150～400℃で  
 反応させることから成る、下記のI式で表わされるモノ  
 カルボン酸エステルの製造方法。



【式中R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は各々水素、C-原子数1～12の  
 アルキル、C-原子数3～8のシクロアルキル、アシ  
 ル、アリール又はC-原子数7～20のアラルキル又は

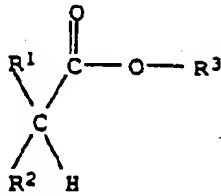
一緒になって式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-の  
 基を表わし、Xはメチレン、酸素、イオウ、NH又はN  
 R<sup>3</sup> を表わし、R<sup>3</sup> はC-原子数1～12のアルキルで  
 あり、そして、n及びmは各々0から8を表わす]

1

【特許請求の範囲】

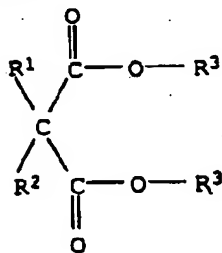
【請求項1】 一般式：I

【化1】



【式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々水素、C-原子数1～12のアルキル、C-原子数3～8のシクロアルキル、アシル、アリール又はC-原子数7～20のアラルキル又は一緒になって式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-の基を表わし、Xはメチレン、酸素、イオウ、NH又はNR<sup>3</sup>を表わし、R<sup>3</sup>はC-原子数1～12のアルキルであり、そして、n及びmは各々0から8を表わす】で表わされるモノカルボン酸エステルを製造する場合に、一般式I I

【化2】



【式中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は各々上記で定義したとおりである】で表わされるジェミナルジカルボン酸エステルを酸性触媒の存在下に、150～400℃で反応させることを特徴とするモノカルボン酸エステルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属酸化物の存在下に、高められた温度で、ジェミナル(geminal)ジカルボン酸エステルを反応させることによるモノカルボン酸エステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ジェミナルジカルボン酸エステルを3段階反応で、即ち、アルカリ加水分解により相応するジェミナルジカルボン酸にし、1個のカルボキシル基を熱脱離させ、ついで残りのカルボキシル基をエステル化することによるモノカルボン酸エステルへ変換することは、既に知られている(特開昭62-201843号;ケミカルアブストラクト:第109巻、14925)。ジェミナルジカルボン酸エステルを鉍酸及びカルボン酸の混合物と共に加熱することにより、相応するモノカルボン酸を得ることができることも既知であり(Arch. Pharm. 319, (1986), 29-37)、次いでこれは所望のモノカルボン酸エステルを得るためにエステル化されなければならない。さらに付け加えると、

2

テトラヘドロンレター、27(1986)、2283-2286から、アルカリ金属クロリド又はシアニドの存在下で、ジメチルスルホキシド又はジメチルホルムアミドのような極性溶媒中で加熱することによる一工程反応でジェミナルジカルボン酸エステルをモノカルボン酸エステルに変換することも知られている。

【0003】前者2つのジェミナルジカルボン酸エステルからのモノカルボン酸エステルの製造方法は、多段階反応であるという欠点を有しており、さらに、第1の場合には塩を生成するという欠点がある。第3の単一工程合成は極めて長い反応時間を必要とする。

【0004】

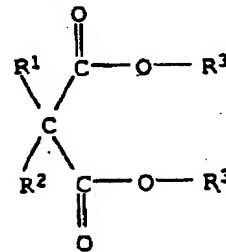
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上述の欠点を改善することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的は一般式I I

【0006】

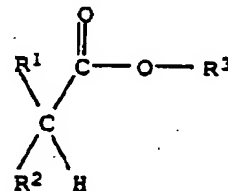
【化3】



【0007】【式中、R<sup>1</sup>からR<sup>3</sup>はそれぞれ以下に定義するとおりである】で表わされるジェミナルジカルボン酸エステルを酸性触媒の存在下に、150～400℃で反応させることより成る、一般式I

【0008】

【化4】



【0009】【式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ水素、C-原子数1～12のアルキル、C-原子数3～8のシクロアルキル、アシル、アリール又はC-原子数7～20のアラルキル又は一緒になって基-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-を表わし、Xはメチレン、酸素、イオウ、NH又はNR<sup>3</sup>を表わし、R<sup>3</sup>はC-原子数1～12のアルキルを表わし、そして、nとmは各々0から8である】のモノカルボン酸エステルを製造する新規で改良された方法により達成されることを見出した。

【0010】本発明の方法は、以下のようにして実施することができる:ジェミナルジカルボン酸エステルI I

50

を酸性触媒上で高められた温度における反応によりモノエステルIに変換する。

【0011】この反応は、150～400℃、好ましくは200～400℃、特に250～350℃でバッチ式又は連続的に実施することができる。反応圧力は決定的なものではないが、1～100バール、特に1～10バールの圧力を用いるのが好適である。ジェミナルジカルボン酸ジエステルIIからモノカルボン酸エステルIを形成する反応は、液相又は、好適には気相で実施できる。いずれの場合も毎時触媒1g当たり、0.1～10g、特に0.1～5gのジカルボン酸エステルIIの触媒に対する重量毎時空間速度で反応させるのが好適である。

【0012】本発明の反応は、溶媒の不存在下でも実施できる。しかしながら、溶媒の存在下で実施するのが好都合である。適当な溶媒の例は、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサンのようなエーテル、ベンゼン、トルエン及びキシレンのような芳香族化合物、クロロホルム及び塩化メチレンのような塩素化炭化水素、及びメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール及びペンタノールのような炭素原子1～8、好適には1～5のアルコールである。アルコールが特に有利であることが見いだされた。ジェミナルジカルボン酸ジエステルIIに対する溶媒の量は、5～90重量%である。

【0013】この反応は、例えば上方又は下降流（細流（trickle）床）法による液相で又は例えば流動層中における気相で、又は、代わりに液相中に懸濁された固定層触媒を用いる、固定床触媒を使用する固定層反応としてバッチ式又は連続的に実施することができる。

【0014】液相中で、ジェミナルジカルボン酸エステルIIの反応は、例えば、懸濁化された固定層触媒の存在下で、溶媒とともに又はこれを用いずにIIの混合物を所望の反応温度にまで加熱することにより実施される。この反応が終了したら、反応混合物を冷却し、触媒を例えば濾過又は中和により除去する。次いで反応混合物を分別蒸留して、所望のモノカルボン酸エステルIを分離させることができる。

【0015】本発明の方法の好ましい1態様において、反応は流動層触媒上の気相で、かつアルコールの存在下で例えば次のように実施される。IIと当該アルコールの混合物を気化させ、次いで窒素、二酸化炭素又はアルゴンのような不活性ガスとともに又はそれらを用いずに触媒の流動層上に所望の反応温度で通過させる。反応器を出る混合物を適当な冷却手段により冷却し、次いで分別蒸留にかける。所望のモノカルボン酸エステルIが分離される。未転化のジカルボン酸エステルIIは、所望ならば、反応に再循環させることができる。

【0016】極めて広範囲の酸性触媒を使用することができ、これには鉱酸、スルホン酸、カルボン酸及びルイ

ス酸が含まれる。

【0017】特に好適な酸性触媒は、I～V主族及び1～8副族の元素の金属酸化物であり、及びランタニドの酸化物である。かかる金属酸化物の例は、三酸化ホウ素、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、五酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化セリウム及び酸化タングステンであり、好適には、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、三酸化ホウ素、五酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化タングステン及びこれらの混合物である。

【0018】酸性触媒として、酸性燐酸塩、酸性イオン交換体、珪酸塩及びゼオライト、例えばモルデナイト、エリオナイト及びフォージャサイトの様なモルデナイト群のゼオライト、X-、Y-又はL-型ゼオライト、好適にはZSM-5、ZSM-11及びZSM-10ゼオライトの様なペンタシル構造を有するゼオライト、特にZSM-5及びZSM-11ゼオライトを使用することもできる。

20 【0019】好適な酸性触媒には、また、 $H_3[PW_{12}O_{40}]$ 、 $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ 又は $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ の様なヘテロポリ酸、好適には $H_3[PW_{12}O_{40}]$ 及び $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ 、特に好適には $H_3[PW_{12}O_{40}]$ が含まれる。

【0020】式I及びIIにおいて、結合X、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>及び指標n及びmは以下の意味を有する：R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々互いに独立して、

—水素、

—メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、n-ノニル、イソノニル、n-デシル、イソデシル、n-ウンデシル、イソウンデシル、n-ドデシル又はイソドデシルの様なC-原子数1～12のアルキル、好適にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、n-オクチル、イソオクチルの様なC-原子数1～8のアルキル、特に好適には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル又はtert-ブチルの様なC-原子数1～4のアルキル

—シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル又はシクロオクチルの様なC-原子数3～8のシクロアルキル、好適にはシク

ロベンチル、シクロヘキシル又はシクロオクチル、  
 -アセチルのようなアシル、  
 -フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アン  
 スリル、2-アンスリル又は9-アンスリルのようなアリ  
 ール、好適にはフェニル、1-ナフチル又は2-ナフチ  
 ル、特に好適にはフェニル、  
 -C-原子数7~20のアラルキル、好適にはベンジ  
 ル、1-フェネチル、2-フェネチル、1-フェニルブ  
 ロビル、2-フェニルブロビル、3-フェニルブロビ  
 ル、1-フェニルブチル、2-フェニルブチル、3-フ  
 ェニルブチル又は4-フェニルブチルのようなC-原子  
 数7~12のフェニルアルキル、特に好適にはベンジ  
 ル、1-フェネチル又は2-フェネチル、  
 --(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-  
 Xは-メチレン(-CH<sub>2</sub>-)、  
 -酸素、  
 -イオウ、  
 -NH<sub>2</sub>、  
 -NR<sup>3</sup>、  
 R<sup>3</sup>は-メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピ  
 ル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、ter  
 t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペン  
 チル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、n-  
 ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘ  
 ブチル、イソヘブチル、n-オクチル、イソオクチル、  
 n-ノニル、イソノニル、n-デシル、イソデシル、n-  
 ウンデシル、イソウンデシル、n-ドデシル又はイソ  
 ドデシルのようなC-原子数1~12のアルキル、好適  
 にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-  
 ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブ  
 チル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチ  
 ル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、n-ヘ  
 キシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘブチ  
 ル、イソヘブチル、n-オクチル、イソオクチルよう  
 なC-原子数1~8のアルキル、特に好適にはメチル、  
 エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イ  
 ソブチル、sec-ブチル又はtert-ブチルのようなC-原子数1~4のアルキル  
 n及びm-各々0~8、例えば0、1、2、3、4、  
 5、6、7又は8、のような整数、好適には1~4、例  
 えば1、2、3又は4のような整数である。  
 【0021】式Iの適当なジェミナルジカルボン酸エ

ステルは、例えば、ジメチル2-メチルマロネート、ジ  
 エチル2-エチルマロネート、ジメチル2-アセチルマ  
 ロネート、ジエチル2-フェニルマロネート、ジメチル  
 2,2-ジメチルマロネート、ジプロピル2,2-ジア  
 セチルマロネート、ジメチル2-ベンジルマロネート、  
 ジメチル1,1-シクロプロパンジカルボキシレート、  
 ジエチル1,1-シクロヘキサジカルボキシレート、  
 ジメチルテトラヒドロピラン-4,4-ジカルボキシレ  
 ート、ジメチルテトラヒドロピラン-4,4-ジカルボ  
 キシレート及びジメチル1,1-シクロペンタンジカル  
 ボキシレートのような2-置換マロン酸ジエステルであ  
 る。

【0022】本発明の反応のために必要なジカルボン酸  
 エステルIは、例えば、マロン酸ジエステルのモノ-  
 又はビスアルキル化アシル化により得られる。

【0023】本発明の方法により得られるモノカルボン  
 酸エステルは、有機合成のために有用で用途の広い中間  
 体である。

【0024】

【実施例】

例1~6

ジメチルテトラヒドロピラン-4,4-ジカルボキシレ  
 ートを溶媒の存在又は非存在下に、酸化物の固定層触媒  
 上で、気相反応でメチルテトラヒドロピラン-4-カル  
 ボキシレートに転換した。

【0025】例1は溶媒なしで実施した。ジエステルを  
 種々の温度でらせん状ステンレススチール反応器中に存  
 在するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5gに対して毎時8gの速度でポンプに  
 より供給した。反応器を熱気オープン中で所望の温度に  
 加熱した。気体状の流出混合物を冷却させ、ガスクロマ  
 トグラフィー(GC)で分析した。次表は、示された反  
 応時間における反応器流出混合物の組成を示している。

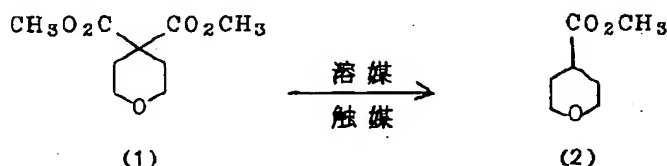
【0026】例2~6で、ジエステルの溶液を、毎時約  
 5gのジエステル及び約5gの溶媒の速度でポンプによ  
 り供給した。例3において、270℃で6時間後に得ら  
 れた液状の流出混合物(51.6g)を、分別蒸留に付  
 したところ、メチルテトラヒドロピラン-4-カルボキ  
 シレート18.7gを生じた(使用したジエステル3  
 2.2gに基づいて82%)。

【0027】

【表1】

## 表

テトラヒドロピラン ジカルボン酸 エステル (1) の  
気相分解によるテトラヒドロピラン カルボン酸  
エステル (2)



例	触媒 (固定層)	溶媒 種類 %重量		温度 (℃)	反応時間 (時)	GC 分析 (面積%)		
						(1)	(2)	副生物全量
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	270	3	81	11	8
				300	2	88	7	5
				350	2	61	22	17
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	THF	50	270	2	76	13	11
				300	2	85	9	6
				330	1	73	17	10
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	50	270	4	6	86	8
				300	2	5	45	50
4	SiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	50	270	2	94	4	2
				300	2	88	11	1
				350	1.5	74	25	1
5	TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	50	400	1	50	48	2
				450	1	34	60	6
				270	2	67	31	2
6	ZnO	CH <sub>3</sub> OH	50	300	2	46	53	1
				350	2	20	76	4
				400	1.5	18	62	20
				270	1.5	93	6	1
7	ZnO	CH <sub>3</sub> OH	50	300	2	90	9	1
				350	2	82	16	2
				400	1.5	69	15	16

## 【0028】例7

毎時、ジメチル2, 2-ジメチルマロネート4.4gを含むメタノール4.4gの溶液を、275℃で酸化アルミニウム5g上に通過させた。6時間にわたって得られた流出混合物(42.5g)を蒸留すると、メチルイソブチレート10.7g(使用したジエステルに基づいて64%)とメタノール8gの混合物が得られた。

## 【0029】例8

毎時、ジメチル1, 1-シクロヘキサジカルボキシレート4.5gを含むメタノール溶液4.5gを275℃で酸化アルミニウム5gに通した。6時間後に得られた

流出混合物(36.5g)を蒸留すると、メチルシクロヘキサジカルボキシレート10.1g(使用したジエステルに基づいて53%)及び出発物質7.7gが得られた。

## 【0030】例9

ジエチル1, 1-シクロプロパンジカルボキシレート4.5gを含有するエタノール溶液4.5gを300℃で酸化アルミニウム5g上に通した。反応器流出混合物は58%の出発物質、35%のエチルシクロプロパンカルボキシレート及び7%の副生物を含有していた(GC分析による、面積%)。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 67/32				
69/716		Z 9279-4H		
C 0 7 D 309/08		7729-4C		

(72)発明者	トーマス キューケンヘーナー	(72)発明者	ヴェルナー シュヌール
	ドイツ連邦共和国 ベールーイッゲルハイ		ドイツ連邦共和国 ヘルクスハイム イム
	ム フォルストシュトラッセ 104		オイレンゲシュライ 3



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第2区分  
 【発行日】平成12年11月21日(2000.11.21)

【公開番号】特開平5-271153  
 【公開日】平成5年10月19日(1993.10.19)  
 【年通号数】公開特許公報5-2712  
 【出願番号】特願平4-330324  
 【国際特許分類第7版】

C07C 69/75

B01J 21/04

21/06

21/08

23/06

C07C 67/32

69/716

C07D 309/08

【F I】

C07C 69/75 Z

B01J 21/04

21/06

21/08

23/06

C07C 67/32

69/716 Z

C07D 309/08

【手続補正書】

【提出日】平成11年8月30日(1999.8.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

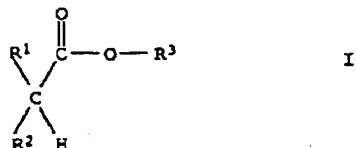
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式：I

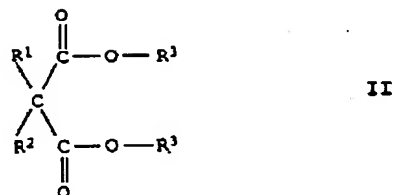
【化1】



【式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々水素、C-原子数1~12のアルキル、C-原子数3~8のシクロアルキル、アシル、アリール又はC-原子数7~20のアラルキル又は一緒になって式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-の基を表わし、Xはメチレン、酸素、イオウ、NH又はNR<sup>3</sup>を表わし、R<sup>3</sup>はC-原子数1~12のアルキルで

あり、そして、n及びmは各々0から8を表わす]で表わされるモノカルボン酸エステルを製造する場合に、一般式II

【化2】



【式中、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は各々上記で定義したとおりである]で表わされるジェミナルジカルボン酸エステルを酸性触媒の存在下に、150~400℃で反応させることを特徴とするモノカルボン酸エステルの製造法。

【請求項2】 使用される酸性触媒が、元素周期表のI~V主族および/または1~8副族および/またはランタニド族の元素の金属酸化物、および/またはゼオライトおよび/またはヘテロポリ酸である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 使用される酸性触媒が、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、

ム、五酸化バナジウム、三酸化ホウ素および／またはクロム、モリブデンおよび／またはタングステンの酸化物

である、請求項1に記載の方法。